

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-29742

(P 2 0 0 1 - 2 9 7 4 2 A)

(43) 公開日 平成13年 2 月 6 日 (2001. 2. 6)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード	(参考)
B01D 53/68		B01D 53/34	134	C 4D002
53/34	ZAB	B01J 20/06		A 4G066
B01J 20/06		B01D 53/34	ZAB	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平11-203451

(22) 出願日 平成11年 7 月 16 日 (1999. 7. 16)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

(72) 発明者 原田 功

山口県下関市彦島迫町七丁目 1 番 1 号 三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属ハロゲン排ガスの処理剤とその処理方法

(57) 【要約】

【課題】 効率よく安全に金属ハロゲン排ガスを処理する。

【解決手段】 固体金属酸化物を主成分とする金属ハロゲン排ガスの処理剤、及びそれを用い金属ハロゲンガスを含む排ガスを該固体金属酸化物に通過し、処理する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体金属酸化物を主成分とする金属ハロゲン排ガスの処理剤。

【請求項 2】 固体金属酸化物の元素が、Mg、Ca、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Znから選ばれる請求項 1 記載の処理剤。

【請求項 3】 金属ハロゲン排ガスが、金属フッ素ガス、及び／または金属塩素ガスを含む排ガスである請求項 1 記載の処理剤。

【請求項 4】 固体金属酸化物の主成分が少なくとも 10 重量%以上含有する請求項 1 記載の処理剤。

【請求項 5】 固体金属酸化物の主成分が 50 重量%以上含有する請求項 1 記載の処理剤。

【請求項 6】 固体金属酸化物の比表面積が $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である粒子であって、これを造粒又は／および打錠、押出しによって成型する請求項 1 記載の処理剤。

【請求項 7】 固体金属酸化物を主成分とし、金属ハロゲンガスを含む排ガスを該固体金属酸化物に通過し、処理することを特徴とする金属ハロゲン排ガスの処理方法。

【請求項 8】 固体金属酸化物を金属ハロゲン排ガスが通過する際の温度が $20 \sim 400^\circ\text{C}$ である請求項 7 記載の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は金属ハロゲン排ガスの処理剤およびその処理方法に関する。さらに詳しくは、有機シラン系ガスの排ガスを固体金属酸化物の充填層を通過させることにより、接触処理する乾式のガス処理剤およびその処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体製造用ガスの内、金属フッ素排ガスと呼ばれるもので、特に四フッ化珪素、四塩化珪素、四フッ化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、六フッ化タングステン、等の金属フッ素排ガスは、ドーピングガスとして特異な性能を発揮することで注目されている。

【0003】 しかしながら、これらの殆どが毒性ガスとして取り扱われ、特に吸収により呼吸器を激しく刺激するなど毒性が強く、若し高濃度で外部に放出されるならば、人体および自然環境への悪影響ははかり知れないものがある。よって、製造工程および半導体工業における排ガス中の金属フッ素ガス濃度の低減は、良好な作業環境の保持並びに自然環境の破壊の防止に勤めることは、取り扱う者の当然の責務である。

【0004】 したがって、これらの金属フッ素排ガスはその他の有毒な排ガス同様、大気放出する前に無害化する必要があり、従来から湿式による処理方法が提案されている。湿式による処理としては、水洗浄スクラバーを用い、水に接触させる処理方法が一般的に行われてい

る。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの金属ハロゲンガスは水によって分解され、HF 及び HCl、金属酸化物等が生成し、これらの二次処理が必要となってくる。またシラン、ジシラン等にドーブされて使用されるため、燃焼式の排ガス処理装置に、金属ハロゲンガスとモノシラン、ジシラン等の混じった排ガスを処理すると、燃焼処理装置の機器を損傷するという問題も指摘されており、実用上不都合な点が多い。

【0006】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者らは効率よく安全に金属ハロゲン排ガスを処理することができる処理剤およびその方法を得るため鋭意検討した結果、固体金属酸化物を使用することにより、その目的を達成することを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0007】 即ち、本発明は固体金属酸化物を主成分とする金属ハロゲン排ガスの処理剤、または固体金属酸化物を主成分とし、金属ハロゲンガスを含む排ガスを該固体金属酸化物に通過し、処理することを特徴とする金属ハロゲン排ガスの処理方法に関する。

【発明の詳細な説明】

【0008】 以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明で使用する固体金属酸化物は、殆どの金属元素の酸化物が使用できる。中でも、 MgO 、 CaO 、 TiO_2 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 CoO 、 NiO 、 CuO 、 ZnO 等は毒性が低く取り扱いが容易であり、比較的安価であるので好ましい。それらは単体、あるいは二種以上の混合物として用いることができる。

【0009】 本発明は、前記の固体金属酸化物の主成分が 10 重量%以上好ましくは 50 重量%以上含有する充填層に金属ハロゲン排ガスを含有する排ガスを通気処理する。用いる固体金属酸化物の比表面積は $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすることが、金属ハロゲンガスとの気固接触能を向上させる上で望ましい。

【0010】 また、固体金属酸化物の排ガス処理能力を高めるために充填層の加熱を行いながら排ガスを送入することが効果的である。しかしながら、該加熱は固体金属酸化物の種類によっては加熱を全く必要とせず、室温においても十分にその排ガス処理機能を果し得るものもあり、また処理すべき金属ハロゲン排ガスの濃度や目的とする処理率によっては必ずしも必要不可欠なものではない。したがって、本発明では固体金属酸化物の温度は $20 \sim 400^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 250^\circ\text{C}$ が好適である。 400°C を超えると使用する処理剤の劣化、またエネルギーのロスといったことから好ましくない。

【0011】 現在半導体工場では、製造工程で残存する金属ハロゲンガスを多量の N_2 ガスによって希釈した後、処理工程に移されることから、排ガスの総量は相当なものとなる。

【0012】充填層には粉末のまま充填しても良いが圧損が大きくなり、ガスの流れが悪くなることから固体金属酸化物は造粒または打錠成型、押出し成型したものが望ましい。この際、造粒に必要なバインダーを用いること、又その種類については特定するものではなく、本発明に於いては何ら差し支えない。ここで用いるバインダーとしては、メチルセルロース、メチルエチルセルロース、ポリビニルアルコール等の有機バインダーや、水ガラス、ベントナイト等の無機バインダー等が使用できる。

【0013】充填カラムには、高温で使用可能な汎用の材質で鉄、銅、ステンレス、ニッケルといった金属製、あるいは、ガラス、アルミナといった酸化物系で、一般的に円筒状のものを使用する。また、充填カラムのサイズについては処理量や処理能力に応じたものを使用する。

【0014】本発明を実施するための充填層は、1系列でも十分であるが再生や交換等の操作上の観点からこれを複数並列方式とし、それぞれを処理層、再生層とし相互に切り換えて使用するのが望ましい。以上の如く、固体金属酸化物の表面で気固接触させることで、処理効果を持たせることができるのである。

【0015】

【実施例】以下、実施例により更に詳細に説明する。なお、%、ppmは容量基準を表す。

実施例 1

16. 5φmm×200mmのステンレスカラムに比表面積58m²/gのCuO粒子をタブレットマシンで成型し、充填量20ccを充填した後、WF₆ガスをヘリウムガスで1%に希釈し、67cc/minで充填層に通気し、充填層出口ガス中のWF₆ガス濃度を分析した。分析は光電離検出器(PID)を備えたガスクロマ

トグラフ(日立製 GC-3000)により行った。分離カラムはPorapak-Pを使用。結果は表1に示す通り、通気30分後のWF₆ガス濃度の低減が確認された。

【0016】実施例 2

実施例1と同様のカラム、及びガスクロ装置を用い、比表面積0.7m²/gのMgO粒子をタブレットマシンで成型し、充填量20ccを充填した。充填層の部分はヒーターで200℃に加熱した後、WF₆ガスをヘリウムガスで1%に希釈し、67cc/minで充填層に通気し、充填層出口ガス中のWF₆ガス濃度を分析した。分析は光電離検出器(PID)を備えたガスクロマトグラフ(日立製 GC-3000)により行った。分離カラムはPorapak-Pを使用。結果は表1に示す通り、通気30分後のWF₆ガス濃度の低減が確認された。

【0017】実施例 3~12

固体金属酸化物、形状、金属ハロゲンガス、充填層温度及び通気前のガス濃度を表1のように変更した以外は実施例1と同様のカラム及びガスクロを用いて行った。結果は表1に掲げる金属酸化物を使用することで、金属ハロゲンガスの濃度を低減することが確認された。

【0018】実施例 13

モノシランガス及びWF₆ガスをそれぞれ1%濃度を含んだヘリウムガスを実施例1と同様のカラムに、タブレットマシンで成型した比表面積58m²/gのCuOを20ccを充填した後、該カラムに通気した。その結果、表1に示す通りモノシランガス及びWF₆ガス共に、ガスの濃度を低減することが確認された。

【0019】

【表 1】

10

20

30

5

6

実施例	成分	固体金属酸化物			処理ガス 中のガス 成分	濃度	
		比表 面積 (m^2/g)	形状	カラム 温度 ($^{\circ}\text{C}$)		通気前 (%)	通気後 (ppm)
1	CuO	58	タブレット	20	WF_6	1	54
2	MgO	0.7	↑	200	↑	1	16
3	CaO	3.5	↑	100	GeF_4	1	22
4	Fe_2O_3	106	造粒	50	↑	1	5
5	CuO	58	押し出し	400	SiF_4	1	30
6	CuO	74	↑	250	↑	5	76
7	CuO	58	タブレット	200	SiHF_3	1	3
8	NiO	43	↑	20	SF_6	1	14
9	ZnO	51	↑	100	SiCl_4	1	25
10	CuO	74	↑	200	SiH_2Cl_2	1	27
11	Fe_2O_3	106	↑	350	↑	5	35
12	CuO	74	↑	200	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	1	22
13	CuO	58	↑	40	WF_6/SiH_4	1/1	51/0.5

【0020】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように本発明は固体金属酸化物の充填層に金属ハロゲン排ガスを通過させ

ることにより、排ガスの処理を効率よく安全に行うことが可能となった。さらに、従来の処理方法と比べ、装置の小型化を図れる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D002 AA17 AA18 AA22 AA26 AC10
 BA12 BA15 CA07 DA05 DA06
 DA11 DA21 DA22 DA23 DA24
 DA47 DA70 GA01 GA02 GB02
 GB03 GB08 GB12 HA03
 4G066 AA15B AA16B AA17B AA18B
 AA23B AA26B AA27B BA26
 CA31 CA32 DA02 FA26 FA27
 FA37